

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-179945

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)7月23日

C 08 L 23/16
C 08 K 5/54
C 08 L 51/06

LCY
KFP
LLJ
101

7602-4J
6845-4J
A-6681-4J

//(C 08 L 23/16
77:00)

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 強化ゴム組成物及びその製造方法

⑰ 特 願 昭62-12005

⑱ 出 願 昭62(1987)1月21日

⑲ 発 明 者 小 田 邦 雄 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
研究所内

⑳ 発 明 者 栗 原 秀 夫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
研究所内

㉑ 発 明 者 田 辺 健 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
研究所内

㉒ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉓ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 書

法。

1. 発明の名称

強化ゴム組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム1

00重量部に、熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物2～100重量部が埋封されており、且つ該短繊維状物の界面において前記ポリアミドと前記共重合ゴムとがカップリング剤0.2～5重量部(前記共重合ゴム及び前記ポリアミドの合計量100重量部に対する量)を介してグラフトしていることを特徴とする強化ゴム組成物。

(2) カップリング剤が、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、不飽和カルボン酸、又はそれらの混合物である特許請求の範囲第(1)項記載の強化ゴム組成物。

(3) エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム、熱可塑性ポリアミド、及びカップリング剤を上記熱可塑性ポリアミドが溶融する温度以上で混練し押出すことを特徴とする強化ゴム組成物の製造方

(4) カップリング剤が、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、不飽和カルボン酸、又はそれらの混合物である特許請求の範囲第(3)項記載の強化ゴム組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、生産性及び加工性に優れ、しかも加硫物の力学的性質に優れた新規な強化ゴム組成物及びその製造方法に関するもので、本発明の強化ゴム組成物は、自動車用ゴム部品、工業用ゴム製品、及びゴム製品一般の製造に利用される。

(従来の技術及びその問題点)

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体であるEPDMゴムは、その優れた耐熱性及び耐候性のため、工業用ゴム製品、例えば耐熱ゴムホース、耐熱ゴムベルト、防振ゴム、スポンジゴム等の材料として広範囲に使用されている。通常のEPDMゴムを上記製品の製造材料に供する時、その製品の種類に応じて種々の補強剤が配合される。こ

のような補強剤としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、炭酸マグネシウム、けい酸マグネシウム等の無機補強剤、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維等の有機補強剤が用いられている。

上記補強剤が配合されたEPDMゴム組成物は、未加硫時のグリーン強度が増大し、加硫物も高弾性率を示すが、その効果を大きくするためには多量の補強剤を配合しなくてはならない。しかし、上記補強剤を多量に配合すると、流動性及びロール加工性が悪くなり、また押出成形時の押出物の表面平滑性が低下し、従って生産性が落ち、実用的価値が減少する。また、上記有機補強剤の内、有機繊維を補強剤として用いる場合は、該有機繊維とEPDMゴムとの接着性若しくは密着性を高めるために、上記有機繊維にRFL処理を施すのが通例であるが、未だ適切なRFL処理法は開発されていない。

上述の理由によりEPDMゴムに上記補強剤を多量に配合することはできないため、EPDMゴ

ムのグリーン強度を十分に大きくすることができない。そのため、押出用ゴム製品の製造工程では、その途中で半加硫という面倒な工程を組み入れたり、型くずれ防止用のマンドレルを挿入したり、特別な加硫設備を必要とし、工程が複雑化し、コストアップの原因となる。

また、適切なRFL処理法が無いため、有機繊維とEPDMゴムとの界面結合が弱く、加硫物の引張試験においては、その伸張過程で上記有機繊維の界面近傍でボイドが発生し、その結果、引張強度が低下し、破断伸びが減少する。

また、補強効果の低い無機補強剤、例えばシリカ、炭酸マグネシウム、けい酸マグネシウム、炭酸カルシウム、クレー、アルミナ等の補強剤を配合したEPDMゴム組成物では、グリーン強度が小さいために、中空形状製品或いは複雑な断面形状を有する押出製品を製造するには、特別な技術及び設備を必要とし、自ずから製品の形状にも限界が生ずる。

更に、EPDMゴム組成物のグリーン強度を高

3

める方法として、エチレン成分含有比の高いEPDMゴムを配合することが公知であるが、該EPDMゴムの配合により、上記グリーン強度はたかだか2倍程度増加するに過ぎない。また、その配合による結果、エチレン成分の結晶化による耐寒性の低下、理由は不明だが耐亀裂成長性の低下等の欠点が生じる。

更にまた、下記①～⑥に示すように、ゴム組成物及び樹脂組成物として種々のものが公知であるが、これらのものは、生産性及び加工性を満たし、且つ加硫物及び成形品の良好な力学的性質等を満たし得るものではない。

①特開昭60—139729号公報には、粘着付与剤、加硫可能な合成ゴム、アミド基を有する熱可塑性ポリマー、ノボラック型フェノール樹脂、及びホルムアルデヒド供与体を必須成分とする組成物が開示されている。この組成物は、具体的には上記公報の実施例13から明らかなように、粘着付与剤、EPDM、6—ナイロン短繊維状物、ノボラック型フェノール樹脂、及びヘキサメチレ

4

ンテトラミンを必須成分とし、上記EPDMと上記6—ナイロン短繊維状物とがノボラック型フェノール樹脂を介してグラフトしているものである。

②特開昭61—120855号公報には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、及びシラン誘導体を必須成分とする組成物が開示されている。この樹脂組成物においては、シラン誘導体を介してポリフェニレンエーテルとポリアミドとのグラフト反応生成物の存在が推測されるが、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドの何れも短繊維状物ではなく、この樹脂組成物に含まれる50重量%以下のゴム状高分子量ポリマーとポリフェニレンエーテル或いはポリアミドの間には化学結合は存在していない。

③特開昭49—104992号公報には、エチレン・ α オレフィン・非共轭ジエン共重合体とマレイン酸無水物の混合物を加熱して得られる附加物が開示されている。

④特開昭51—143061号公報には、ポリアミドをマトリックスとし、微細な特定の重合体

を分散させた、強化された多相熱可塑性組成物が開示されている。

⑤特開昭54—63150号公報及び特開昭54—63151号公報には、ポリアミド系樹脂、エポキシ変性オレフィン重合体、及び溶剤を必須成分とするポリアミド系樹脂組成物が開示されている。

⑥特開昭60—63242号公報には、EPDMとEPDMに芳香族ビニル単体をグラフトした熱可塑性樹脂との組成物が開示されている。

従って、本発明の目的は、上述の従来技術の問題点を解決し、生産性及び加工性に優れ、しかも加硫物の力学的性質に優れた強化ゴム組成物及びその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記の目的を、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム100重量部に、熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物2〜100重量部が埋封されており、且つ該短繊維状物の界面において前記ポリアミドと前記共重合ゴムとがカップ

7

通常の有機繊維補強剤を配合したEPDM組成物と同等であり、無機補強剤を配合したEPDM組成物より大きい値を示す。

更に、本発明の強化ゴム組成物の加硫物は、引張強度が、通常の有機繊維補強剤を配合したEPDM組成物より大きい値を示し、補強性の大きい無機補強剤、例えばカーボンブラックを配合したEPDM組成物と同等若しくはそれ以上の値を示す。

従って、本発明の強化ゴム組成物の加硫物は、力学的性質に関してバランスのとれた優れた特性を有するといえる。

以下、本発明の強化ゴム組成物について詳述する。

本発明の強化ゴム組成物に用いられるエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(以下、EPDMゴムという)としては、そのムーニー粘度(M_{L100}、100℃)が5〜80、ヨウ素価が4〜30、エチレン単位とプロピレン単位のモル比が50/50〜80/20の範囲にあるものが好ま

リング剤0.2〜5重量部(前記共重合ゴム及び前記ポリアミドの合計量100重量部に対する量)を介してグラフトしていることを特徴とする強化ゴム組成物を提供することにより達成したものである。

また、本発明は、上記の強化ゴム組成物の製造方法として、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム、熱可塑性ポリアミド、及びカップリング剤を上記熱可塑性ポリアミドが溶融する温度以上で混練し押出すことを特徴とする強化ゴム組成物の製造方法を提供するものである。

本発明の強化ゴム組成物は、通常の有機繊維補強剤を配合したEPDM組成物と比較して、押出成形時の表面平滑性に優れ、形状保持性の目安と考えられるグリーン強度が大きいこと、多量の軟化剤、可塑剤及び充量剤の配合が可能となり、いわゆる生産性、加工性及び経済性に優れた組成物であるといえる。

また、本発明の強化ゴム組成物の加硫物は、弾性率、例えば100%伸長時の弾性率M₁₀₀が、

8

しい。

また、本発明の強化ゴム組成物に用いられる熱可塑性ポリアミドとしては、融点が180〜260℃の、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612が好ましい。

本発明の強化ゴム組成物において、上記EPDMゴムに埋封されている熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物は、繊維軸方向に分子が配列された形態で且つ断面円形で、その平均径は0.05〜0.8μm、繊維長が10μm以上で且つその繊維の90重量%以上が1000μm以下の形態で埋封されている。

上記EPDMゴムに埋封されている上記短繊維状物の割合は、上記EPDMゴム100重量部に対して2〜100重量部、好ましくは3〜80重量部で、2重量部未満であると、グリーン強度及び加硫物の弾性率が低下し、100重量部超であると、加工性が悪くなる。

また、本発明の強化ゴム組成物に用いられるカ

カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、不飽和カルボン酸、又はそれらの混合物が好ましい。

上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、特にアミノ基、メルカプト基、ビニル基を有するシランカップリング剤が好適に使用できる。

また、上記チタネート系カップリング剤として

1 1

-1，2-カルボン酸、オクタデセニルコハク酸等、及びこれらの無水物、エステル、金属塩等の誘導体が挙げられる。これらの内、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニル安息香酸、ビニルフタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸が好適に使用できる。

上記カップリング剤の使用量は、前記EPDMゴム及び前記ポリアミドの合計量100重量部に対して0.2～5重量部、好ましくは0.3～3重量部である。カップリング剤の種類によっても異なるが、カップリング剤の使用量が前記範囲より少ないと、前記EPDMゴムと前記ポリアミドの結合数、所謂グラフト率が小さくなり、ポリアミド短繊維状物の径が大きくなる。また多いと、ポリアミド短繊維状物の繊維長が短くなり、ゴム配合物の補強効果が減少する。

また、本発明の強化ゴム組成物においては、前記EPDMゴム連続相中に埋封されている前記熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物の重量に対する上記ポリアミドにグラフト結合しているEP

は、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート等が挙げられ、中でもアミノ基、ビニル基を有するチタネート系カップリング剤が好適に使用できる。

また、上記不飽和カルボン酸としては、 α ， β 不飽和カルボン酸、脂環式不飽和カルボン酸、アルケニルカルボン酸、及びこれらの誘導体、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニル安息香酸、ビニルフタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、エンド-ビシクロ（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-カルボン酸、シス-4-シクロヘキセン

1 2

DMゴムの重量の割合（グラフト結合しているEPDMゴム/熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物）で示されるグラフト率が2～20重量%となるように、繊維状物を形成する上記ポリアミドとEPDMゴムとがカップリング剤を介してグラフト結合していることが好ましい。

また、本発明の強化ゴム組成物には、任意成分として加硫可能なゴム、無機充填剤、軟化剤等を配合することができる。

上記加硫可能なゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム等を挙げることができ、これらの加硫可能なゴムを配合した場合は、前記EPDMゴムと上記加硫可能なゴムとの合計量100重量部に対して2～100重量部の前記熱可塑性ポリアミドの微細な短繊維状物が含まれていることが好ましい。

また、上記無機充填剤としては、カーボンブラック、無水ケイ酸、含水ケイ酸、或いは合成ケイ酸塩のようなケイ酸化合物、炭酸カルシウム、ク

レー等を挙げることができ、その配合量は、前記EPDMゴム100重量部に対して300重量部以下とすることが好ましい。

また、上記軟化剤としては、パラフィン系プロセス油、ナフテン系プロセス油、芳香族系プロセス油、石油樹脂、重合した高沸点強芳香族系油、パラフィン、流動パラフィン、ホワイトオイル等の鉱油系軟化剤、綿実油、なたね油、バーム油、ロジン、バインタール等の植物油系軟化剤、黒サブ、白サブ等のサブ、リシノール酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸塩を挙げることができる。

また、本発明の強化ゴム組成物には、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、ジクミルベルオキシド、ジターシャリブチルベルオキシド等の有機ベルオキシド、及び有機加硫促進剤、例えばアルデヒド・アンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、

15

融する温度以上の温度で、パンバリーミキサー、ロール、又は押出機等を用いて好ましくは1～30分間混練し、得られた混練物を上記ポリアミドが熔融する温度以上で且つ好ましくは280℃以下の温度で押出し、次いで押出物を巻取り、本発明の強化ゴム組成物を得る。

また、加硫可能なゴム、無機充填剤、及び軟化剤等の前記した任意成分は、必要に応じて上記混合物に適宜加えられる。

上記の本発明の方法により、前記EPDMゴムを連続相とし、前記ポリアミドを微細な短繊維状物として前記EPDMゴム中に分散させることができ、且つ該短繊維状物の界面において前記ポリアミドと前記EPDMゴムとを前記カップリング剤を介してグラフト結合させることができる。このようにして得られた本発明の強化ゴム組成物においては、前記ポリアミドの微細な短繊維状物が、断面が円形状で、平均径が0.05～0.8μmであり、繊維長が10μm以上で且つその繊維の90重量%以上が1,000μm以下の形態で前記E

ジチオカルバミン酸塩類、ジチオフォスフェート類等の加硫促進剤を配合することができる。

尚、本発明の強化ゴム組成物において、同種若しくは異種のEPDMゴムを混合、配合した配合ゴム組成物も、前記熱可塑性ポリアミドの短繊維状物が上記配合ゴム組成物のゴム成分100重量部当たり2～100重量部埋封されている場合は、本発明の強化ゴム組成物と同等の性能を有するので、その配合方法の如何を問わず、このような組成物も本発明の強化ゴム組成物の範疇にある。

上述の本発明の強化ゴム組成物は、前述の本発明の強化ゴム組成物の製造方法、例えば次の方法により、効率良く且つ品質の安定した状態で製造することができる。

前記EPDMゴム100重量部、前記ポリアミド2～100重量部、該EPDMゴム及び該ポリアミドの合計量100重量部に対して0.2～5重量部の前記カップリング剤、及び20重量部以下の粘着付与剤、更に必要に応じて5重量部以下の老化防止剤を加えた混合物を、上記ポリアミドが溶

16

PDGMゴム中に埋封されている。

本発明の方法においては、カップリング剤は前もって熱可塑性ポリアミドに溶解ブレンドしておいても、上記ポリアミドの表面に付着させておいても、EPDMゴムに分散させておいても、また混練時に添加しても、いずれの方法を用いても良く、また上記手法を組合せて用いても良い。

また、本発明の方法においては、EPDMゴムを熱可塑性ポリアミド100重量部に対して2～50重量部、カップリング剤を熱可塑性ポリアミド及びEPDMゴムの合計量100重量部に対して0.2～5重量部添加して、上記ポリアミドが熔融する温度以上で混練し、更にEPDMを追加、必要ならばカップリング剤を追加して混練し、上記ポリアミドが熔融する温度以上で押出しても良い。

(実施例)

以下、実施例及び比較例により、本発明の強化ゴム組成物及びその製造方法を更に詳しく説明する。尚、実施例及び比較例において用いた原料名、

17

—321—

18

商品名及び製造会社名を後記表—1にまとめて示す。また、以下の記載において、部は重量部を示す。

実施例 1

150℃に調整したパンバリーミキサーにEP-33を100部、1030u（ナイロン6）を5部、タマノル510を2部、ノクラックG1を1部、及びKBM603を0.5部投入し、10分間混練した。この間にミキサー内の温度は240℃まで上昇し、1030uは熔融し、EP-33中に細かく分散し、その分散粒子の界面にはEP-33がグラフト結合していた。得られた混練物を内径2mmのダイを用いて、押出機から押出した後、ドラフト比20で巻取り、ロールにより圧延し、本発明の強化ゴム組成物を得た。

得られた強化ゴム組成物の分析を次のようにして行った。

強化ゴム組成物2gをトルエン200mlに室温或いは80℃で添加し、強化ゴム組成物中のゴム分を溶解させ、得られたスラリーを遠心分離して

19

の操作で行った。

実施例 3

1030uの使用量を80重量部に変更し且つKBC1003を1重量部添加した以外は実施例2と同様にして本発明の強化ゴム組成物を得た。得られた強化ゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

比較例 1

KBM603の使用量を0.1重量部に変更した以外は実施例2と同様にしてゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例 4

EP33を100重量部、タマノル510を2重量部、及びノクラックG1を1重量部を10インチロールで混合した。得られた混合物と1030uとKBM603とKBM803を103:50:0.5:0.5の供給比で65mm混練押出機（池貝鉄工製）に連続供給した。スクリー先端部、ヘッド及びノズルの温度は250℃に設定し、吐

溶液部分と沈澱部分とに分けた。

沈澱部分について、前記のトルエン溶解、遠心分離の操作を7回繰り返した後、沈澱部分を乾燥してナイロン繊維状物を得た。得られたナイロン繊維状物の形状及び繊維径を、繊維状物400本について10,000倍の倍率で走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

また、前記ナイロン繊維状物をフェノールとオルソジクロロベンゼンの混合溶媒に溶解させて、¹Hの核磁気共鳴スペクトル（NMR）で分析し、NMRチャートからナイロンに起因するNH基に隣接するメチレン基のピーク、ゴムに起因するメチル基のピークについて、それらの面積を求め、ナイロンとゴムのモル比及びグラフト率を算出した。

実施例 2

1030uの使用量を50重量部及びKBM603の使用量を1重量部に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の強化ゴム組成物を得た。得られた強化ゴム組成物の分析は実施例1と同一

20

量は16kg/hrであった。得られた吐出物を50mm押出機（日本製鋼製）に供給し、250℃の温度で紡糸を行い、ドラフト比15、巻取速度45m/minで巻取り、60mm可塑化押出機（三葉製作所製）に供給し、本発明の強化ゴム組成物を得た。この時、可塑化温度は120℃であった。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例 5～6

カップリング剤の種類と使用量を変更した（実施例5においてはブレンアクトKR44を1重量部使用し、実施例6においてはKBM603を0.5重量部使用した）以外は実施例4と同様にして本発明の強化ゴム組成物をそれぞれ得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例 7

EP33を100重量部、クッキロールEP20を2重量部、及びナウガードXL-1を1重量部を10インチロールで混合した。その混合物と

2020とKBM603とブレンアクトKR7を103:50:0.5:0.5の供給比で30mm2軸混練押出機(中谷製作所製)に連続供給した。スクリー先端部、ヘッド及びノズルの温度は270℃に設定し、吐出量は5kg/hrであった。押出機内で混練された原料は、断面が円形であるノズル(L/D=2、D=2mmφ、10穴)を通して押出され、ドラフト比15で巻取られた。巻取物を10インチロールで可塑化し、本発明の強化ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例8

EP33の代わりにEP43を用いた以外は実施例7と同様にして本発明の強化ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例9

カップリング剤の種類と使用量を変更した(KBM603を1重量部及び無水マレイン酸を1重量部使用した)以外は実施例8と同様にして本発

明の強化ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

実施例10

カップリング剤の種類と添加量を変更した(ブレンアクトKR44を1重量部及び無水マレイン酸を1重量部使用した)以外は実施例7と同様にして本発明の強化ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の分析は実施例1と同一の操作で行った。

上述の実施例1~10及び比較例1における原料の組成比、及び得られた強化ゴム組成物の分析結果をまとめて後記表—2に示す。

次に、本発明の強化ゴム組成物の優れた性質を下記実施例(試験例)により明らかにする。

実施例11

実施例1で得られた強化ゴム組成物65.1部、EP2240部、HAFカーボンブラック50部、ナフテン系プロセス油(コウモレックス2号、日本石油製)25部、亜鉛華5部、及びブステアリ

23

ン酸1部をバンバリーミキサーにより5分間混練した。混練スタート時のミキサー内の温度は60℃であり、ローター回転数は75RPMとした。得られた混練物に、該混練物のゴム成分100部に対して、加硫促進剤TS1.5部、加硫促進剤M0.5部、及び硫黄1.5部を10インチロールにより配合し、未加硫ゴム配合物を調製した。

この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性を次のようにして測定した。

上記配合物の剪断粘度 η_a とグイスウェル比はキャピログラフ(東洋精機製)を用いて測定し、またその時の押出物の表面の視覚観察により、表面平滑性を調べた。測定条件は、温度100℃、剪断速度100sec⁻¹、キャピラリーのL/D(1mmφ)であった。

また、上記配合物のロール加工性は、ロールによるシートの分出しによる平滑性と、ロールへの巻き付き性により判断した。

ロールにより2.3mmの厚さのシートを作成し、ホットプレス用金型(150mm×150mm×20

24

mm)に入れ、80℃×60分(グリーン強度測定用、未加硫シート)若しくは160℃×30分(加硫物々性測定用)の条件で試料作製を行った。

上記未加硫シートの列理と平行方向に、JIS1号ダンベルにより打抜き、その試験片で引張試験を行い、引張強度(グリーン強度)を測定した。測定温度は22℃、引張速度100mm/min、標点間距離20mmとした。伸張過程での最大応力をグリーン強度とした。

加硫シートについては、JISK6301の規定に従って測定を行った。常温引張試験においては、シートの列理と平行な方向にJIS1号ダンベルに打抜き、試験片とし、耐熱老化試験においては、上記1号ダンベルをギヤ式老化試験機により、50℃、72時間の空気雰囲気下に晒した後、各々のダンベルについて上記引張試験と同一の方法で測定を行った。

引裂試験においては、加硫シートの列理と垂直な方向に、B型試験片を打抜き、引張試験機により引裂強度T_r(kgf/cm)を測定した。

実施例 1 2

実施例 1 で得られた強化ゴム組成物の代わりに実施例 2 で得られた強化ゴム組成物を 6 1. 6 部配合し、EP 2 2 を 6 0 部配合した以外は実施例 1 と同様にして未加硫ゴム配合物を調製した。この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性を実施例 1 1 と同様にして測定した。

実施例 1 3

実施例 1 で得られた強化ゴム組成物の代わりに実施例 3 で得られた強化ゴム組成物を 1 8 5 重量部配合し、EP 2 2 を配合しなかった以外は実施例 1 1 と同様にして未加硫ゴム配合物を調製した。この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性を実施例 1 1 と同様にして測定した。

実施例 1 4

実施例 1 で得られた強化ゴム組成物の代わりに実施例 7 で得られた強化ゴム組成物を 3 0. 8 部配合し、EP 2 2 を 8 0 部配合した以外は実施例 1 1 と同様にして未加硫ゴム配合物を調製した。この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫

物の物性を実施例 1 1 と同様にして測定した。

実施例 1 5

実施例 1 で得られた強化ゴム組成物の代わりに実施例 9 で得られた強化ゴム組成物を 3 1 部配合し、EP 2 2 を 8 0 部配合した以外は実施例 1 1 と同様にして未加硫ゴム配合物を調製した。この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性を実施例 1 1 と同様にして測定した。

比較例 2

強化ゴム組成物は配合せず、EP 2 2 を 1 0 0 部配合した以外は実施例 1 1 と同様にして未加硫ゴム配合物を調製した。この未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性を実施例 1 1 と同様にして測定した。

上述の実施例 1 1 ～ 1 5 及び比較例 2 でそれぞれ得られた未加硫ゴム配合物の物性、及び該配合物の加硫物の物性の測定結果をまとめて下記表— 3 に示す。

2 7

2 8

表—1

原 料	商 品 名	製造会社
EPDM	EP 3 3	日本合成ゴム
	EP 4 3	"
	EP 2 2	"
	EP 2 4	"
ナイロン	1 0 3 0 u (ナイロン 6)	宇部興産
	2 0 2 0 u (ナイロン 6 6)	"
シランカップリング剤	KBM 6 0 3	信越化学
	KBM 8 0 3	"
	KBC 1 0 0 3	"
チタネート系カップリング剤	ブレンアクト KR 4 4	味の素
	ブレンアクト KR 7	"
粘着付与剤	タマノル 5 1 0	荻川林産化学
	タッキロール EP 2 0	住友化学工業
老化防止剤	ノクラック G 1	大内新興化学
	ナウガード XL-1	ユニロイヤル

表-2

原 料	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
EP 33 (部) EP 43 (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1030u (ナイロン6) (部) 2020u (ナイロン66) (部)	5	50	80	50	50	50	50	50	50	50	50
KBM 603 (部) KBM 803 (部) KBC 1003 (部) プレナクト KR44 (部) プレナクト KR7 (部) 無水マレイン酸 (部)	0.5	1	1	0.1	0.5 0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	1
タマノル 510 (部) タッキロール EP20 (部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ノグラック G1 (部) ナウガード XL-1 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ナイロン短繊維状物の形状及び 繊維径 (μm)	微細繊維 0.20	微細繊維 0.25	微細繊維 0.30	フィラ状 —	微細繊維 0.27	微細繊維 0.28	微細繊維 0.26	微細繊維 0.25	微細繊維 0.24	微細繊維 0.23	微細繊維 0.24
グラフト率 (ナイロン/EPDMゴム) (%)	7.5	6.0	8.5	1.5	6.0	9.0	7.0	7.0	6.5	12	14

30

表-3

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例2
(未加硫物々性)						
剪断粘度 η (poise)	1.3×10^5	2.1×10^5	5×10^5	1.7×10^5	1.6×10^5	1×10^5
グイスウェル比 ($\dot{\gamma} = 100 \text{ sec}^{-1}$, $L/D = 2$)	1.17	1.04	1.02	1.08	1.07	1.30
押出し物の表面	優	良	やや悪い	優	優	優
グリーン強度 (MPa)	0.65	2.1	2.7	1.7	1.9	0.19
ロール加工性	優	良	普通	優	優	優
(加硫物々性)						
M_{100} (MPa)	4.9	12.5	—	7.2	7.5	2.3
T_g (MPa)	16	14	22	17	18	17
E_g (%)	420	230	40	410	410	430
引裂強度 T_R (kgf/cm)	56	54	73	57	59	52
耐熱老化性 T_g (MPa)	16	23	27	19	20	14
E_g (%) (150°C - 72hr)	160	160	60	180	190	140

31

(発明の効果)

本発明の強化ゴム組成物は、生産性及び加工性に優れ、しかも加硫物の力学的性質に優れたものである。

即ち、本発明の強化ゴム組成物は、未加硫時の流動性、ロール加工性に優れ、押出し物の表面も滑らかであり、グリーン強度が高く、形状保持性に優れているので、生産性及び加工性に優れたものであり、また、その加硫物は、例えば高弾性率を示し強伸度が大きく、引裂抵抗が大きく、特に耐熱老化特性においては従来のEPDM組成物からは予測できない程優れたものである。

また、本発明の強化ゴム組成物は、前述の性質及び押出し時のダイスウェルが小さいことから、複雑な形状をもつゴム押出製品、自動車用ラジエーターホース、ヒーターホース、工業用耐熱ベルト、耐熱ホース、耐熱ロール、高温に晒されるゴム部品の製造に好適に使用できる。

また、本発明の製造方法によれば、上記の本発明の強化ゴム組成物を効率良く且つ品質の安定し

た状態で製造することができる。

特許出願人

宇郎興産株式会社

代理人 弁理士

羽 鳥 修



3 2

3 3

手 続 補 正 書

昭和62年 6月 3日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

特願昭62-12005号

2. 発明の名称

強化ゴム組成物及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(020) 宇郎興産株式会社

4. 代 理 人

東京都港区赤坂九丁目6番29号

パシフィック乃木坂601号

☎107 電03(479)2531

(7653) 弁理士 羽 鳥 修



5. 補正命令の日付

自発補正(出願日から1年3月以内の補正)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 第10頁6行の「612」の後に「、ナイロン6/66、ナイロン11」を加入。

(2) 第17頁4行の「280℃」を「300℃」と補正。

以上

